

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327806

(P2000-327806A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 F 0 7 1
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 J 0 0 2
// B 2 9 K 67:00			
B 2 9 L 7:00			

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-142406

(22) 出願日 平成11年 5 月21日 (1999. 5. 21)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 伊藤 秀樹

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

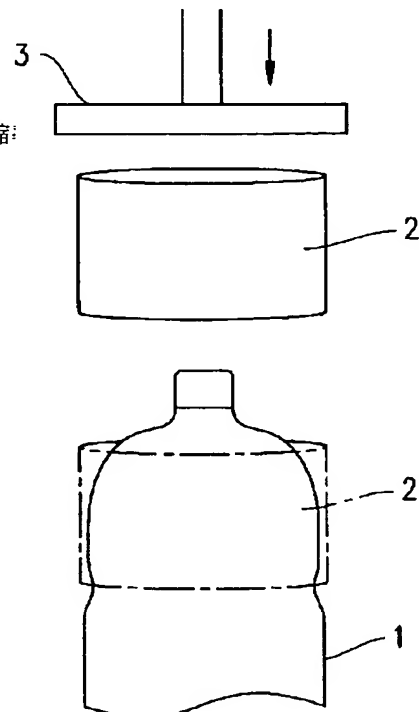
(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】 【課題】 小型PETボトルを含むあらゆる用途において、厚み設定を従来より上げることなく、高速装着適性と収縮仕上がり性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。【解決手段】 ポリエステル系フィルムの温湯収縮：主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で20%以上であり、処理温度75℃・処理時間5秒で35～55%であり、処理温度80℃・処理時間5秒で50～60%であって、かつフィルムから形成したラベルの圧縮強度が以下に示す式(1)を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルム。 $y > x^{2.2} \dots (1)$ 、式中、 $y$ は圧縮強度(mN)、 $x$ はフィルム厚み( $\mu$ m)を表す。



フィルムは収縮トンネル通過時間である小型PETボトル用途では十分な収縮仕上がり性が得られず、収縮フィルムとして満足されるものではなかった。すなわち、収縮フィルムより形成される筒状のラベルをPETボトルに装着し、加熱処理して収縮フィルムを収縮させた際に、フィルムに収縮によるシワ、収縮斑、歪みが発生することがあった。【0007】さらに、PETボトル等の飲料充填機は増速化されており、上記したようにラベルの収縮仕上がり性が良好であることは当然ながら、高速装着適性が求められている。つまり、図1及び図2に示すように、PETボトル1にラベル2を加圧部材3で高速で装着する場合に、ラベルの高速装着適性が悪いとラベルの腰が折れて装着できない場合がある。ラベルの装着適性はフィルム腰の強さに起因するところが大きく、フィルムの厚みを上げることで対応は可能ではあるが弊害も発生する。例えば、フィルムの厚みが上がることにより重量増加となり取り扱い性が低下する。また、フィルム厚みが上がることによりコストが増加すること等がある。【0008】を解決するものであり、その目的とするところは、小型PETボトルを含むあらゆる用途において、厚み設定を従来より上げることなく、高速装着適性と収縮仕上がり性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。【0009】【課題を解決するための手段】本発明のポリエステル系フィルムは、熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で20%以上であり、処理温度75℃・処理時間5秒で35～55%であり、処理温度80℃・処理時間5秒で50～60%であって、かつ該フィルムから形成したラベルの圧縮強度が以下に示す式(1)を満足することを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。 $y > x^{2.2} \dots m$ を表す。【0010】一つの実施態様では、厚み分布が6%以下である。【0011】本発明のボトル用ラベルは、上記熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いて作製され、そのことにより上記目的が達成される。【0012】【発明の実施の形態】以下に説明する。【0013】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエステルから作製される。

【0014】該ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。【0015】脂肪族ジカルボン酸（セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有する場合、含有率は3モル%未満（使用する全ジカルボン酸成分に対して、以下同じ）であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、収縮処理後の主収縮方向と直交する方向の破断伸度が低下しやすく、また高速装着時のフィルム腰が不十分である。【0016】また、3価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等）は含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、収縮処理後の主収縮方向と直交する方向の判断伸度が低下しやすく、また必要な高収縮率を達成しにくくなる。【0017】本発明で使用するポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール；1，4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。【0018】本発明の熱収縮性ポリエステルに用いるポリエステルは、炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。【0019】また、ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることができる。好ましくは15～25モル%である（使用する全ジオール成分に対して、以下同じ）。【0020】炭素数8個（例えばトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。【0021】該ポリエステルが広く収縮斑及びシワが発生しやすい。一方、55%を越える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。

【0022】本発明のポリエステルに使用される酸成分とジオール成分は、次の通りである。主酸性成分をテレフタル酸とし、イソフタル酸を14モル%以上、アジピン酸を5モル%未満配合する。また、主ジオール成分をエチレングリコールとし、ブタンジオールを5～15モル%配合する。【0023】なお、上記酸成分、ジオール成分は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはわからない。さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。【0024】上記ポリエステルにより重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。【0025】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、 $\text{熱収縮率} = \frac{(\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ})}{\text{収縮前の長さ}} \times 100 (\%)$  の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で20%以上であり、好ましくは22～35%であり、75℃・5秒で35～55%であり、好ましくは40～50%であり、80℃・5秒で50～60%である。【0026】主収縮方向の温湯収縮率が70℃・5秒で20%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、50%を越える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。【0027】75℃・5秒の収縮率は35～55%であり、35%未満の場合は、ボトルの口部の収縮が不十分になり好ましくない（つまり、ボトル等の被包装体を包装して収縮トンネルを通過させたとき、花びら状に端部が広がる）。一方、55%を越える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。

【0028】80℃・5秒の収縮率は50～60%であり、50%未満の場合は、ボトルの口部の収縮が不十分になり好ましくない。一方、60%を越える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。【0029】また、本発明の熱収縮性ポリエステルは、フィルムから作製したラベルの圧縮強度が以下に示す式(1)を満足する。 $y > x^{2.2}$  … (1) 式中、 $y$  延伸フィルムを、 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸することによって得られたフィルムの厚み $x$ を、 $y$  圧縮強度を表す。【0030】好ましいラベルの圧縮強度 $y$ は以下の温度で延伸することが好ましい。【0031】 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 未満の温度である。 $y > 1.1 \times x^{2.2}$  … (1) 圧縮強度はフィルムの厚みの平方に比例する。【0032】装着機械適性上、上記式を満足しない場合は、ラベル装着不良の問題を生ずる可能性がある。【0033】本発明の熱収縮性フィルムは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、20～100 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。【0034】次に本発明の熱収縮性フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。【0035】本発明に用いる乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。【0036】ポリエステルの $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、ポリエステルの $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度(例えば、70℃～90℃)で、縦方向(押し出し方向)に1.05倍以上、好ましくは1.05～1.20倍延伸する。次に、フィルムを予備加熱した後、横方向(主収縮方向)に4.5倍以上延伸する(1次延伸)。好ましくは4.7～5.2倍である。ここで、フィルムを予熱することにより、収縮を抑えてフィルムの腰を強くすることができる。その後、65～85℃でさらに横方向に1.05倍以上延伸して(2次延伸)、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。【0037】このように2段延伸することによってもフィルムの腰を強くし、高速収縮および高速装着に支障のないようにすることができる。【0038】延伸の方法は、縦たフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図ターでの横方向に延伸して2軸延伸するものであり、このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0039】なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。【0040】本発明では、ポリエステル系フィルムは、フィルムの厚みから、厚み分布＝(最大厚み－最小厚み)／平均厚み×100(%)の式で算出されたフィルムの厚み分布が6%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5%以下である。【0041】厚み分布が6%収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合せが容易であるのに対し、6%を越えたフィルムは色の重ね合せの点で好ましくない。【0042】熱収縮性ポリエステル布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が0.0013 $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。【0043】また、延伸に制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくするためには、延伸工程の熱伝達係数は0.0009 $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは0.0011～0.0017 $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の条件がよい。【0044】予備加熱工程の熱伝達係数が0.0009 $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られたフィルムの歪れが起り好ましくない。【0045】本発明のラベルは、熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成される。接着方法としては、限定されないが、例えば、ポリエステル系フィルムの接合面の少なくとも片面に溶剤または膨潤剤を塗布し、乾燥する前に接合する。【0046】

温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中において、無荷重状態で所定時間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記(2)式に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。【0050】

【0051】(2) 収縮仕上り性熱収縮性フィルムに、あらか(株)製のストログラフ(型式:V10-C)を用いたの草・金・白色のインキで3色印刷した。【0052】Fuji Aで、圧縮モードでクロスヘッドスピード200mm/分、式:SH-1500-Lを用い、通過時間2.5秒、ゾーン温度80℃で、500ml丸ボトル(高さ20.6cm、中央部の直径6.5cm:(株)吉野工業所製でキンビバレッジ(株)の午後の紅茶に使用されているボトル)を用いてテストした(測定数=20)。【0053】評価した吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点をTg(ガラス転移点)とした。【0054】シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生を折り返した底面が四角形の筒体となるようにし、該筒体の上下方向の圧縮強度を測定した。東洋精器

の圧縮強度(mN)の最大値を測定した(試料数=5)。【0056】(4)Tg(ガラス転移点)セイコー電子工業(株)を用いて、未延伸フィルム10mgを、-40℃から120℃まで、昇温速度20℃/分で昇温し、得られたTg(ガラス転移点)を求めた。【0057】を用いて、縦方向5cm、横方向50cmのサンプルの厚みを測定し(測定数=20)、各々のサンプルについて、下記(3)式により厚み分布(厚みのバラツキ)を求めた。また、該厚み分布の平均値(n=50)を下記の基準に従って評価した。【0058】

6%以下 → 〇6%より大きく10%未満【0060】(実施例1)ポリエステルA20重量%、例に用いたポリエステルは以下の通りである。【0059】ポリエステルAポリエステルB70重量%、ポリエステルC10重量%  
ート(極限粘度(IV)0.75dl/g)ポリエステルB:を混合したポリエステルの280℃で溶解しTダイから酸22モル%とエチレングリコールからなるポリエステル 押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。  
ル(IV 0.72dl/g)ポリエステルC:テレフタル酸この未延伸フィルムのT<sub>g</sub>は69℃であった。【0061】該未延伸酸10モル%、アジピン酸25モル%と、ブタンジオール 1倍延伸し、次に熱伝導係数0.033W/(m・℃)の  
ルからなるポリエステル(IV 0.77dl/g)ポリエステル条件でフィルム温度が88℃になるまで予備加熱した  
30モル%とエチレングリコールからなるポリエステル 後、テンターで横方向に70℃で4.6倍延伸した(1  
(IV 0.70dl/g)ポリエステルE:テレフタル酸5次延伸)。次いで、70℃で10秒間熱処理し、さらに  
47モル%とエチレングリコールからなるポリエステル 横方向に68℃で1.1倍延伸して(2次)、厚み50  
(IV 1.10dl/g)ポリエステルF:テレフタル酸とμmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。【0062】(第  
70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%からなる ポリエステルB70重量%、ポリエステルD20重量%  
るポリエステル(IV 0.72dl/g)ポリエステルG:を混合したポリエステルの、280℃で溶解しTダイか  
1.20dl/g) ら押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得  
た。この未延伸フィルムのT<sub>g</sub>は ℃であった。【0063】  
1倍延伸し、次に熱伝導係数0.033W/(m・℃)の  
条件でフィルム温度が68℃になるまで予備加熱した  
後、テンターで横方向に68℃で4.6倍延伸した(1  
次延伸)。次いで、69℃で10秒間熱処理し、さらに  
横方向に68℃で1.1倍延伸して(2次)、厚み50

$\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。【0064】【0069】(比較例3) ポリエステルA20重量%、  
リエステルB84重量%、ポリエステルC10重量%を  
混合したポリエステルを使用したこと以外は、実施例1  
と同様にして、厚み50 $\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系  
フィルムを得た。【0065】(実施例4) ポリエステルA1  
ポリエステルB75重量%、ポリエステルE10重量%  
を混合したポリエステルを使用したこと以外は、実施例  
1と同様にして、厚み50 $\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル  
系フィルムを得た。【0066】(実施例5) 横方向に72℃で、厚み50 $\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを  
伸(1次)したこと以外は、実施例1と同様にして、厚  
み50 $\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。【00  
こと以外は、実施例1と同様にして、厚み50 $\mu\text{m}$ の熱  
収縮性ポリエステル系フィルムを得た。【0068】(比較例で延伸したこと以外は、比較例3と同様にして、厚み5  
こと以外は、実施例2と同様にして、厚み50 $\mu\text{m}$ の熱  
収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

ポリエステルB70重量%、ポリエステルC10重量%  
を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイか  
ら押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得  
た。【0070】該未延伸フィルムを、次に熱伝導係数0.  
033W/(m $\cdot$ ℃)の条件でフィルム温度が85℃にな  
るまで予備加熱した後、テンターで横方向に73℃で  
4.0倍延伸した。次いで、68℃で10秒間熱処理し  
得た。【0071】(比較例4) ポリエステルA25重量%、  
ポリエステルB50重量%、ポリエステルG25重量%  
を混合したポリエステルを用い、そして横方向に74℃  
0 $\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。【0072】  
フィルムの評価結果を表1に示す。【0073】【表1】

	原料系						
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD	ポリエステルE	ポリエステルF	ポリエステルG
実施例1	20	70	10	—	—	—	—
実施例2	10	70	—	20	—	—	—
実施例3	6	84	10	—	—	—	—
実施例4	15	75	—	—	10	—	—
実施例5	20	70	10	—	—	—	—
実施例6	20	70	10	—	—	—	—
比較例1	20	70	10	—	—	—	—
比較例2	10	70	—	20	—	—	—
比較例3	20	70	10	—	—	—	—
比較例4	25	—	—	—	—	50	25

	延伸倍率		延伸温度 (℃)	主収縮方向の湿潤収縮率(%)			収縮仕上がり性	圧縮強度 (mN)	厚み分布
	長手方向	幅方向		70℃	75℃	80℃			
実施例1	1.1	5.0	70	27	46	55	○	6300	○
実施例2	1.1	5.0	68	30	46	52	○	6600	○
実施例3	1.1	5.0	71	27	47	58	○	6300	○
実施例4	1.1	5.0	71	34	47	53	○	6400	○
実施例5	1.1	6.0	72	27	46	58	○	6800	○
実施例6	1.5	6.0	70	27	46	55	○	6700	○
比較例1	1.1	5.0	80	22	40	60	△	5700	△
比較例2	1.1	5.0	80	25	38	48	△	5800	△
比較例3	1.0	4.0	70	27	46	64	○	5900	○
比較例4	1.0	4.0	74	28	46	55	○	4950	○

ポリエステルA : TPA/EG=100//100 (mol %)

ポリエステルB : TPA/IPA/EG=78/22//100

ポリエステルC : TPA/IPA/AA/BD=65/10/25//100

ポリエステルD : TPA/AA/EG=70/30//100

ポリエステルE : TPA/SA/EG=53/47//100

ポリエステルF : TPA/EG/NPG=100//70/30

ポリエステルG : TPA//BD=100//100

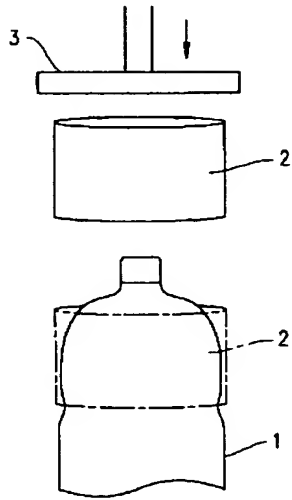
【0074】表1から明らかなように、実施例1～6で得られたフィルムはいずれも収縮仕上がり性が良好であった。また、圧縮強度も十分に厚み分布も良好であった。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特に収縮ラベル用として好適である。【0075】熱収縮フィルムが得られる。【0076】従って、高速でのラベル必要とされているPETボトルのラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムとして好適である。

【発明の効果】本発明によれば、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪み及び収縮不足の発生が極めて少ない良好な仕上がり性が可能であり、また高速装着に耐えるフィルム腰を有し及び短時間で高収縮率となる収縮性能を有する。【図面の簡単な説明】

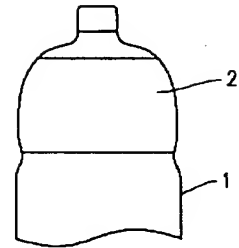
【図1】PETボトルに収縮フィルムを装着示す説明図である。【図2】PETボトルに収縮フィルムを装着し

た後の状態を示す要部正面図である。【符号の説明】 1 P 2 ラベル 3 加圧部材

【図1】



【図2】



フロン1

(72)発明者 御子 勉

愛知県犬山市大字木津字前Fターム(参考) 4F071 AA44 AA86 AF18Y AF43